

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
27. November 2003 (27.11.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/098015 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: F01P 11/06

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/05174

(22) Internationales Anmeldedatum:  
16. Mai 2003 (16.05.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 22 102.2 17. Mai 2002 (17.05.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WENDEROTH,

Bernd [DE/DE]; Sulzbacher Strasse 13, 69488 Birkenau  
(DE). DAMBACH, Stefan [DE/DE]; Kaiserpfad 10a,  
67454 Hassloch (DE).

(74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Sternwartstr. 4,  
81679 München (DE).

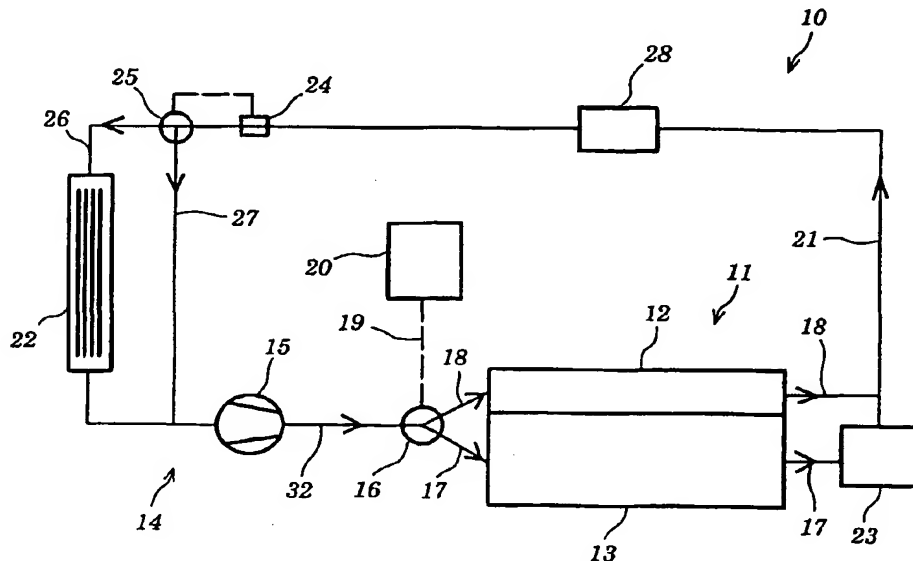
(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AI., AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO,  
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,  
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR COOLING AN INTERNAL COMBUSTION ENGINE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUM KÜHLEN EINES VERBRENNUNGSMOTORS



(57) Abstract: The invention relates to a method and a device for cooling an internal combustion engine. An aqueous, non-ionic coolant composition is used in a cooling circuit (14) of the internal combustion engine (11). In order to also ensure long-lasting protection against corrosion for light metal components of the engine that come into contact with the coolant, e.g. components made of magnesium or magnesium alloys, the cooling circuit has at least one deionization device (28), for example, an ion exchanger, for the coolant.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

BEST AVAILABLE COPY

WO 03/098015 A1



eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

**(57) Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Kühlen eines Verbrennungsmotors. In einem Kühlkreislauf (14) des Verbrennungsmotors (11) wird eine wässrige nichtionische Kühlmittelzusammensetzung verwendet. Damit ein lange anhaltender Korrosionsschutz auch für mit der Kühlflüssigkeit in Kontakt kommende Leichtmetallkomponenten des Motors, wie beispielsweise Komponenten aus Magnesium oder Magnesiumlegierungen, gewährleistet ist, weist der Kühlkreislauf wenigstens eine Entionisierungseinrichtung (28), beispielsweise einen Ionenaustauscher, für die Kühlflüssigkeit auf.

## Verfahren und Vorrichtung zum Kühlen eines Verbrennungsmotors

## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Kühlen eines Verbrennungsmotors, sowie eine Brennkraftmaschine mit einem Verbrennungsmotor und einer entsprechenden Kühlvorrichtung.

10

Brennkraftmaschinen, beispielsweise Brennkraftmaschinen für Kraftfahrzeuge, weisen üblicherweise einen Verbrennungsmotor und einen Kühlkreislauf, in welchem eine Kühlflüssigkeit zirkuliert, auf. Unterschiedliche Kühlkreisläufe von derartigen Brennkraftmaschinen werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A 0 038 556 oder in den deutschen Patentanmeldungen DE-A 198 03 884, DE-A 199 38 614 oder DE-A 199 56 893 beschrieben. Im Kühlkreislauf dieser Brennkraftmaschinen zirkuliert eine Kühlflüssigkeit, die durch Kühlmäntel im Motorblock/Kurbelgehäuse und im Zylinderkopf gleitet wird. Die Kühlflüssigkeit wird meist zunächst durch den Kühlmantel des Kurbelgehäuses und anschließend durch den Kühlmantel des Zylinderkopfs geführt. Es ist aber auch möglich, die Kühlflüssigkeit mittels eines vorzugsweise steuerbaren Ventils vor dem Eintritt in das Motorgehäuse in zwei separate Teilkreisläufe aufzuteilen und getrennt in die Kühlmäntel von Kurbelgehäuse und Zylinderkopf zu leiten. Mittels einer Steuereinrichtung ist es dann möglich, die beiden Teilkühlkreise abhängig von Parametern des Verbrennungsmotors bedarfsweise unabhängig voneinander zu regeln.

30

Als Kühlflüssigkeiten, die in den Kühlkreisläufen zirkulieren, werden mit Wasser verdünnte Kühlmittelkonzentrate eingesetzt, die einerseits eine gute Wärmeabfuhr und andererseits für einen zuverlässigen Frostschutz gewährleisten. Die meisten für Kühlkreisläufe für Verbrennungsmotoren vorgesehenen Kühlmittel enthalten Alkylenglykole, vor allem Ethylenglykol oder Propylenglyken, als Hauptkomponente. Alkylenglykol/Wasser-Mischungen sind allerdings bei den Betriebstemperaturen von Verbrennungsmotoren sehr korrosiv. Daher müssen die im Kühlsystem vorkommenden unterschiedlichen Metalle, wie beispielsweise Kupfer, Messing, Eisen, Stahl, Gusseisen (Grauguss), Blei, Zinn, Chrom, Zink und Aluminium und deren Legierungen, sowie Lötmetalle, wie beispielsweise Lötzinn (Weichlot), ausreichend vor den verschiedensten Korrosionsarten, wie zum Beispiel Lochfraßkorrosion, Spaltkorrosion, Erosion oder Kavitation, geschützt werden. Aus diesem Grund enthalten Kühlmit-

45

tel für die Kühlkreisläufe von Verbrennungsmotoren neben den Frostschutzmitteln auch Korrosionsinhibitoren.

Typische Kühlmittelformulierungen, wie sie beispielsweise in WO-A 01/32801, EP-A 0 816 467, WO-A 97/30133 oder EP-A 0 557 761 beschrieben sind, enthalten daher auch ionische Korrosionsinhibitoren in Form von organischen Carbonsäuresalzen, wie zum Beispiel Alkalisalze von 2-Ethylhexansäure oder Sebacinsäure und/oder in Form von anorganischen Salzen, wie zum Beispiel Nitrate, Nitrite, 10 Borate oder Molybdate.

Im Automobilbau ist man derzeit bestrebt, durch Gewichtsreduzierung bei Kraftfahrzeugen den Treibstoffverbrauch abzusenken. Auch im Motorenbau ist man daher bemüht, beispielsweise durch Verwendung von Leichtmetallen oder Leichtmetalllegierungen das Gewicht der Aggregate zu verringern. So versucht man beispielsweise in neueren Entwicklungen Motoren teilweise oder vollständig aus Magnesium oder Magnesiumlegierungen zu konstruieren.

20 Es hat sich aber gezeigt, dass wegen der erhöhten chemischen Reaktivität von Magnesium die heute kommerziell erhältlichen Kühlmittel, die ionische Korrosionsinhibitoren enthalten, praktisch keinen Korrosionsschutz für Bauteile aus Magnesium und dessen Legierungen bieten.

25 In der internationalen Patentanmeldung WO-A 02/08354 der Anmelderin werden erstmals völlig nichtionische Kühlmittelkonzentrate und diese Kühlmittelkonzentrate enthaltende wässrige Kühlmittelzusammensetzungen beschrieben. Es handelt sich hier um Kühlmittel 30 mit Frostschutzkomponenten auf der Basis von Alkylenglykolen und deren Derivaten oder von Glyzerin, die 0,05 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Carbonsäureamide und/oder Sulfonsäureamide gegebenenfalls neben anderen Korrosionsinhibitoren enthalten, wodurch insbesondere bei Leichtmetallen wie Aluminium und Magnesium beziehungsweise deren Legierungen ein sehr guter Korrosionsschutz 35 erreicht wird.

Bei den Betriebstemperaturen von Verbrennungsmotoren können aber auch in derartigen nichtionischen Kühlmittelzusammensetzungen 40 korrosiv wirkenden ionische Zersetzungsprodukte entstehen. Außerdem stellt der Kühlkreislauf eines Verbrennungsmotors meist kein hermetisch abgeschlossenes System dar, so dass auch, beispielsweise beim Nachfüllen von Kühlwasser, korrosiv wirkende Verschmutzungen eingetragen werden können.

45

In der internationalen Patentanmeldung WO-A 00/17951 wird ein Kühlsystem für Brennstoffzellen beschrieben, bei dem als Kühlmittel ein reines Ethylenglykol/Wasser-Gemisch ohne Korrosionsinhibitoren eingesetzt wird. Um sowohl die Reinheit des Kühlmittels  
5 über einen längeren Zeitraum, als auch eine niedrige spezifische Leitfähigkeit zu gewährleisten, ist im Kühlkreislauf der Brennstoffzelle eine Ionenaustauschereinheit angeordnet. In WO-A 00/17951 werden aber weder Verbrennungsmotoren mit ihrer spezifischen Materialproblematik, etwa hinsichtlich der Verwendung von  
10 Bauteilen aus Leichtmetalllegierungen, erwähnt, noch beschäftigt sich dieses Dokument mit der Problematik von Kühlflüssigkeiten, die Korrosionsinhibitoren enthalten.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher das technische Problem zu  
15 Grunde, ein Verfahren zum Kühlen von Verbrennungsmotoren bereitzustellen, das insbesondere für Leichtmetalle und Leichtmetalllegierungen bei den in einem Verbrennungsmotor herrschenden Betriebstemperaturen einen sehr guten und lang anhaltenden Korrosionsschutz bietet. Der Erfindung liegt außerdem das technische  
20 Problem zu Grunde, eine zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignete Vorrichtung bereitzustellen.

Gelöst wird dieses technische Problem durch das Verfahren gemäß vorliegendem Anspruch 1. Vorteilhafte Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Gegenstand der abhängigen Ansprüche.  
25 Die Erfindung schlägt vor, wenigstens eine Entionisierungseinrichtung in dem Kühlkreislauf einer Brennkraftmaschine zu verwenden. Bei herkömmlichen Kühlmittelzusammensetzungen, die ionische Korrosionsinhibitoren enthalten, würde die Verwendung einer Entionisierungseinrichtung einen effektiven Korrosionsschutz verhindern. Daher schlägt die Erfindung außerdem vor, die Entionisierungseinrichtung in Verbindung mit einer nichtionischen Kühlmittelzusammensetzung zu verwenden.  
30

Die Erfindung betrifft demnach ein Verfahren zum Kühlen von Verbrennungsmotoren, wobei man in einem, mit dem Verbrennungsmotor in thermischem Kontakt stehenden Kühlkreislauf eine Kühlflüssigkeit zirkulieren lässt, die nichtionische Korrosionsinhibitoren umfasst, und die Kühlflüssigkeit zumindest intermittierend entionisiert.  
35 Die Überraschung wurde gefunden, dass durch die intermittierende oder kontinuierliche Entionisierung der Kühlflüssigkeit im Kühlkreislauf die im Betrieb entstehenden ionischen Verunreinigungen aus der Kühlflüssigkeit entfernt werden können und somit ein langanhaltender Korrosionsschutz gewährleistet wird. Durch  
40 den Einsatz von nichtionischen Korrosionsinhibitoren eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere zum Kühlen von Verbrennungsmotoren, die Leichtmetallkomponenten, insbesondere Kom-  
45

ponenten aus Aluminium oder Magnesium oder deren Legierungen, enthalten.

Besonders geeignet für die Verwendung als Kühlflüssigkeit in dem 5 erfindungsgemäßen Verfahren sind alle wässrige Kühlmittelzusammensetzungen mit nichtionischen Korrosionsinhibitoren, insbesondere solche, wie sie beispielsweise in der WO-A 02/08354 der Anmelderin beschrieben sind.

- 10 Es können Kühlerschutzformulierungen auf Basis von Wasser oder auf Basis von Wasser in Kombination mit flüssigalkoholischen Gefrierpunktniedrigungsmitteln eingesetzt werden. Als flüssigalkoholische Gefrierpunktniedrigungsmittel eignen sich Alkylen- glykole und deren Derivate, sowie Glyzerin, insbesondere Propy- 15 lenglykol und vor allem Ethylenglykol. Daneben kommen jedoch auch höhere Glykole und Glykoether in Betracht, beispielsweise Diethylenglykol, Dipropylenglykol sowie Monoether von Glykolen, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Butylether von Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol und Dipropylenglykol. Es können auch 20 Mischungen der genannten Glykole und Glykoether, sowie Mischungen dieser Glykole mit Glyzerin und gegebenenfalls den genannten Glykoethern verwendet werden.

- Das üblicherweise vor der Vermischung mit Wasser als Konzentrat 25 vorliegende Frost- und Korrosionsschutzmittel enthält bevorzugt 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrats, eines oder mehrerer Carbonsäureamide und/oder Sulfonsäureamide, besonders bevorzugt eines oder mehrerer aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer Carbonsäureamide 30 und/oder Sulfonsäureamide mit jeweils 2 bis 16 C-Atomen, insbesondere mit jeweils 3 bis 12 C-Atomen. Die Amide können gegebenenfalls am Stickstoffatom der Amidgruppe alkylsubstituiert sein, beispielsweise durch eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe. Aromatische oder heteroaromatische Grundgerüste des Moleküls können selbstverständ- 35 lich auch Alkylgruppen tragen. Im Molekül können eine oder mehrere, vorzugsweise eine oder zwei Amidgruppen vorliegen. Die Amide können zusätzlich funktionelle Gruppen, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-Amino, Chlor, Fluor, Hydroxy und/oder Acetyl, tragen, insbesondere finden sich solche funktionellen Gruppen als Substi- 40 tuenten an vorhandenen aromatischen oder heteroaromatischen Ringen. Besonders bevorzugte aromatische Carbonsäureamide, heteroaromatische Carbonsäureamide, aliphatische Carbonsäureamide, cycloaliphatische Carbonsäureamide mit der Amidgruppierung als Bestandteil des Rings und aromatische Sulfonsäureamide sind in WO-A 45 02/08354 detailliert beschrieben.

Weiterhin kann das Konzentrat aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Amine mit 2 bis 15 C-Atomen, ein- oder zweier-  
nige gesättigte oder teilungesättigte Heterozyklen mit 4 bis 10  
C-Atomen und/oder Tetra-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkoxy)-Silane enthalten. Beispiele  
5 der genannten zusätzlichen Bestandteile sind ebenfalls in WO-A  
02/08354 konkreter beschrieben.

Auch weitere Korrosionsinhibitoren und andere Hilfsmittel, wie  
Entschäumer, Farbstoffe sowie Bitterstoffe aus Gründen der Hy-  
10 giene und der Sicherheit im Fall eines Verschluckens, können in  
üblichen geringen Mengen noch enthalten sein, sofern es sich da-  
bei um nichtionische Bestandteile handelt.

Als gebrauchsfertige wässrige Kühlflüssigkeit, insbesondere für  
15 den Kühlerschutz von Kühlkreisläufen für Verbrennungsmotoren um-  
fasst die Kühlflüssigkeit 10 bis 90 Gew.-% Wasser und 90 bis 10  
Gew.-% des Kühlmittelkonzentrats.

Vorzugsweise entionisiert man die Kühlflüssigkeit chemisch mit  
20 Hilfe von Ionenaustauschern und/oder flüssigen Entionisierungsmitteln und/oder auf elektrochemischem Wege.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist außerdem eine Vorrich-  
tung zum Kühlen eines Verbrennungsmotors, insbesondere zur Durch-  
25 führung des erfindungsgemäßen Verfahrens, wobei die Vorrichtung  
einen Kühlkreislauf umfasst, der zumindest in einem Teilabschnitt  
mit dem Verbrennungsmotor in thermischem Kontakt steht. Die er-  
findungsgemäße Vorrichtung ist dadurch gekennzeichnet, dass in  
dem Kühlkreislauf wenigstens eine Entionisierungseinrichtung für  
30 Kühlflüssigkeit angeordnet ist. Als Entionisierungseinrichtung  
werden vorzugsweise Ionenaustauscher und/oder flüssige Entioni-  
sierungsmittel und/oder Mittel zur kontinuierlichen elektrochemi-  
schen Deionisierung verwendet.

35 Die Entionisierungseinrichtung kann an jeder geeigneten Stelle im  
Kühlkreislauf des Verbrennungsmotors angeordnet werden, bei-  
spielsweise im Hauptkühlkreislauf, so dass die Entionisierungse-  
inrichtung direkt mit dem Kühlflüssigkeitsstrom in Kontakt kom-  
men, oder in einem Bypass-Strom, durch den pro Zeiteinheit immer  
40 nur eine Teilmenge der Kühlflüssigkeit gepumpt wird, oder auch in  
einem, im Kühlkreislauf üblicherweise vorgesehenen Ausgleichsge-  
fäß, beziehungsweise in dessen Ablauf zum Kühlkreislauf.

Wird ein Ionenaustauscher als Entionisierungseinrichtung verwendet, so ist dieser bevorzugt in einer Filterpatrone enthalten, die bei Bedarf, beispielsweise bei Erschöpfung des Ionenaustauschers leicht ausgewechselt und ersetzt werden kann.

5

Geeignete Ionenaustauscher zum Entionisieren von Flüssigkeiten sind an sich bekannt. Vorzugsweise werden im erfindungsgemäßen Verfahren organische Ionenaustauscher verwendet, insbesondere Mischprodukte aus Anionenaustauscherharzen vom stark alkalischen

- 10 Hydroxyl-Typ und/oder Kationenaustauscherharzen auf Sulfonsäuregruppen-Basis. Ein entsprechendes kommerziell erhältliches Kombinationsprodukt ist beispielsweise der Mischbettharz-Ionenaustauscher AMBERJET® UP 6040 RESIN der Firma Rohm & Haas.

- 15 Weiterhin können auch Aktivkohlen oder anorganische Adsorbentien wie Aluminiumoxide, Kieselgele, Zeolithe oder Tonminerale wie die sogenannten Festkörpersäuren (H-Tone), zum Beispiel MONTMORRILONIT® als Ionenaustauscher für diesen Einsatzzweck verwendet werden. Ein kommerziell erhältliches Produkt ist zum Beispiel
- 20 MONTMORRILONIT® KSF der Firma Fluka.

- Als flüssige Entionisierungsmittel können an sich bekannte Flüssigkeiten verwendet werden, die in der Lage sind, Ionen zu binden. Die Bindung kann durch Komplexbildung, wie zum Beispiel bei
- 25 bekannten Komplexbildnern erfolgen. Beispiele für solche Verbindungen sind Zuckersäuren, Zitronensäuren, Weinsäure, Nitrilotriessigsäure (NTA), Methylglycindiessigsäure (MGDA), Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und weitere Polyaminopolycarbonsäuren, wie beispielsweise Polyaminopolyphosphonsäuren. Wenn die komple-
- 30 xierenden Verbindungen an sich Feststoffe sind, so ist das flüssige Entionisierungsmittel eine Lösung dieser Verbindungen in einer Flüssigkeit, die mit dem Kühlmedium mischbar oder nicht mischbar sein kann. Die Bindung der Ionen kann auch durch ionische Wechselwirkung erfolgen. Dies kann beispielsweise der Fall
- 35 sein bei der Verwendung von Aminen, quarternierten Aminen oder Polyaminen, wie Polyethylenimin oder Polyvinylamin. Auch Mischungen eines Komplexbildners mit einer Verbindung, die über ionische Wechselwirkungen wirkt, sind möglich, wie zum Beispiel auch Lösungen von Komplexbildnern in solchen Verbindungen.

40

- Das flüssige Entionisierungsmittel kann mit dem Kühlmedium vermischt werden, so dass ein inniger Kontakt beider Medien gewährleistet ist. Anschließend trennt man das Entionisierungsmittel vom Kühlmedium wieder ab, beispielsweise durch eine Phasentren-
- 45 nung mittels eines Phasenscheiders oder durch eine Membranzelle. Wird ein flüssiges Entionisierungsmittel verwendet, das sich mit der zirkulierenden Kühlflüssigkeit nicht vermischt, so kann man



es gemäß einer zweiten Variante entweder direkt oder über eine Membran, insbesondere eine ionenpermeable Membran, mit der Kühlflüssigkeit in Kontakt bringen. Ist das Entionisierungsmittel mit der Kühlflüssigkeit im wesentlichen unmischbar, so kann das In-

5 Kontakt-Bringen in einem Behälter erfolgen, der das Entionisierungsmittel enthält und von dem eine zweite Phase bildenden Kühlmedium durchströmt wird. In der deutschen Patentanmeldung DE-A 102 01 276 der Anmelderin ist die Verwendung von flüssigen Entionisierungsmitteln in einem Kühlsystem für Brennstoffzellen de-

10 taillierter beschrieben.

Gemäß einer weiteren Variante wird die Kühlflüssigkeit, vorzugsweise durch Elektrodialyse, elektrochemisch entionisiert. Zur Durchführung der Elektrodialyse wird an die Elektroden einer in

15 dem Kühlkreislauf angeordneten elektrochemischen Zelle Spannung angelegt, welche einen Teil der Ionen aus dem Kühlkreislauf entfernt. Bevorzugt verwendet man Elektrodialysezellen, welche mit oder ohne Ionenaustauscher betrieben werden können. Werden Ionenaustauscher verwendet, so bezeichnet man die entsprechenden Zel-

20 len auch als Elektrodeionisationszellen. Durch die Verwendung von Ionenaustauschern kann eine wesentlich niedrigere Restleitfähigkeit des Kühlmediums als bei einer reinen Elektrodialyse erreicht werden. Als bevorzugte Entionisierungseinrichtung werden daher Elektrodeionisationszellen verwendet. Dabei führt man das Kühlme-

25 dium als Diluatstrom durch die Zelle. Elektrodeionisationszellen sind an sich bekannt und werden beispielsweise zum Entsalzen von Meerwasser verwendet. Eine derartige Zelle kann aus einem Mischbett aus Anionen- und Kationenaustauscherharzen bestehen. Gemäß einer anderen Variante werden Anionen- und Kationenaustauscherharze

30 in zwei getrennten Kammern angeordnet. Die Ionenaustauscherpakungen werden vom Diluatstrom durchströmt und sind durch ionenselektive Membranen von dem Konzentratstrom getrennt. Eine detaillierte Beschreibung eines Verfahrens und einer Vorrichtung zur elektrochemischen Entionisierung der Kühlflüssigkeit einer Brenn-

35 stoffzelle findet sich in der deutschen Patentanmeldung DE-A 101 04 771 der Anmelderin.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist schließlich auch eine flüssigkeitsgekühlte Brennkraftmaschine mit wenigstens einem Ver-

40 brennungsmotor und wenigstens einem Kühlkreislauf für den Verbrennungsmotor, wobei die Brennkraftmaschine dadurch gekennzeichnet ist, dass in dem Kühlkreislauf wenigstens eine Entionisierungseinrichtung vorgesehen ist.

Die Erfindung wird im folgenden unter Bezugnahme auf ein in den beigefügten Zeichnungen dargestelltes Ausführungsbeispiel näher erläutert.

5 In den Zeichnungen zeigen:

Figur 1 eine schematische Darstellung der erfindungsgemäßen Brennkraftmaschine mit einer in einem Kühlkreislauf angeordneten Entionisierungseinrichtung;

10

Figur 2 eine Variante der Anordnung der Entionisierungseinrichtung in dem Kühlkreislauf der Figur 1.

In Figur 1 ist eine erfindungsgemäße Brennkraftmaschine 10 schematisch dargestellt. Die Brennkraftmaschine 10 umfasst einen Verbrennungsmotor 11, der einen Zylinderkopf 12 und einen Motorblock bzw. ein Kurbelgehäuse 13 aufweist, und einen Kühlkreislauf 14 in welchem eine wässrige, nichtionische Kühlmittelzusammensetzung mittels einer Kühlwasserpumpe 15 umgewälzt wird. Im dargestellten Beispiel durchläuft die Kühlflüssigkeit ausgehend von der Kühlwasserpumpe 15 einen Verteiler 16, der sie in zwei Kühlkanäle 17, 18 aufteilt, wobei das Aufteilungsverhältnis in dem Verteiler 16 steuerbar ist. Das Steuersignal wird über eine Leitung 19 von einer Steuereinheit 20 geliefert, die über (nicht dargestellte) Sensoren die Temperatur des Zylinderkopfes 12 und des Kurbelgehäuses 13 oder der aus den Leitungen 17 bzw. 18 aus dem Verbrennungsmotor 11 austretenden Kühlflüssigkeit misst und das Aufteilungsverhältnis so einstellt, dass keine dieser Temperaturen ein vorgegebenes Maximum übersteigt. Nach ihrem Austritt aus dem Zylinderkopf 12 bzw. dem Kurbelgehäuse 13 werden die Kühlleitungen 17, 18 zu einer Rücklaufleitung 21 vereinigt, welche die heiße Kühlflüssigkeit zu einem Wärmetauscher 22 führt, der im Kraftfahrzeug als Kühler bezeichnet wird. Vor der Vereinigung der beiden Leitungen 17, 18, kann die üblicherweise einen höheren Durchsatz und eine höhere Austrittstemperatur aufweisende Kühlleitung 17 des Kurbelgehäuses durch einen Heizungswärmetauscher 23 geführt werden, wo der Kühlflüssigkeit Wärme zum Beheizen der Fahrgastzelle eines Kraftfahrzeugs entzogen werden kann. Bevor die heiße Kühlflüssigkeit den Wärmetauscher/Kühler 22 erreicht kann sie durch einen von einem Thermostat 24 geregelten Mischer 25 in einen ersten, über eine Leitung 26 zum Kühler 22 führenden Teilstrom und einen zweiten Teilstrom, der den Kühler über eine Bypassleitung 27 überbrückt, aufgeteilt werden. Beide Teilströme werden wieder vereinigt, nachdem der erste Teilstrom den Kühler 22 durchlaufen hat, und gelangen zurück zu der Kühlwasserpumpe 16.

In der Rücklaufleitung 21 ist im dargestellten Beispiel eine erfindungsgemäß vorgesehene Entionisierungseinrichtung 28 angeordnet, beispielsweise eine auswechselbare Filterkartusche mit einem Ionenaustauscherharz. In der Variante der Figur 1 wird bei Verwendung eines Ionenaustauschers die im Kühlkreislauf 14 zirkulierende Kühlflüssigkeit kontinuierlich deionisiert. Nach Erschöpfen der Ionenaustauschers kann die Filterkartusche ersetzt werden. Das Entionisierungseinrichtung 28 kann aber auch als elektrochemische Deionisationszelle oder als Kontaktzelle für ein flüssiges Entionisierungsmittel ausgebildet sein.

In der in Figur 2 dargestellten Variante ist die Entionisierungseinrichtung 28 in einem Bypass 29 angeordnet, wobei über ein Ventil 30 gesteuert wird, wann und welcher Anteil des Kühlmittels im Bypasszweig 29 entionisiert wird. Das Ventil 30 kann beispielsweise über eine Signalleitung 31 in Abhängigkeit von den, von einer im Kühlkreislauf 14 angeordneten (nicht dargestellten) Leitfähigkeitsmesszelle gelieferten Werten durch die Steuereinrichtung 20 gesteuert werden. In diesem Fall erfolgt eine Entionisierung der Kühlflüssigkeit nur dann, wenn über die Leitfähigkeitsmesszelle ein Anstieg der Konzentration der ionischen Bestandteile der Kühlflüssigkeit registriert wird. Die übrigen Bauteile der Variante der Figur 2, die denjenigen der Variante der Figur 1 entsprechen, sind mit denselben Bezugsziffern wie in Fig. 1 bezeichnet.

Es versteht sich, dass die erfindungsgemäß vorgesehene Entionisierungseinrichtung an jeder geeigneten Stelle der Kühlkreislaufes 14 angeordnet sein kann, beispielsweise in einem Leitungsschnitt 32 nach Durchlaufen des Kühlers 22 oder auch in der Bypassleitung 27.

#### Vergleichsbeispiele

Für Vergleichsversuche zum regulären Korrosionstest nach ASTM D 1384-94 wurde eine ASTM D 1384-Prüfapparatur so ergänzt, dass mit Hilfe einer handelsüblichen PKW-Kühlwasserpumpe (Firma Bosch, Typ PAA 12V 0 392 020 057, 12V Gleichspannung, maximale Pumpleistung 260 Liter pro Stunde) über PVC-Schläuche die Kühlflüssigkeit durch einen Glasfiltertrichter mit Fritte zirkuliert wurde, in dem sich 75 g des Ionenaustauschers AMBERJET® UP 6040 RESIN (Rohm & Haas) befanden. Die Versuche wurde jeweils dreimal mit bzw. ohne Ionenaustauscher durchgeführt.

Als nichtionische Kühlerschutzmittelformulierung wurde ein Gemisch aus 30 Gew.-% destilliertem Wasser, 60 Gew.-% Monoethylenglykol, 1 Gew.-% p-Toluolsulfonamid, 0,5 Gew.-% Triethanolamin

und 0,5 Gew.-% Tolutriazol verwendet (Beispiel 15 aus WO-A 02/08354)

#### 5 Vergleichsbeispiel 1:

Für einen ersten Vergleichstest wurde in beiden Versuchen ein Standardmetallsatz gemäß ASTM D 1384 sowie zusätzlich neben dem Aluminiumcoupon ein Magnesiumcoupon der Legierung Mg AZ91HP verwendet.

Die Mittelwerte aus jeweils drei Versuchen mit beziehungsweise ohne Ionenaustauscher im Kühlkreislauf sind in der folgenden Tabelle 1 dargestellt:

15

Tabelle 1:

20	Prüfkörper	ohne	mit
		Ionenaustauscher	Ionenaustauscher
		Gewichtsänderung	Gewichtsänderung
		[mg/cm <sup>2</sup> ]	[mg/cm <sup>2</sup> ]
25	Kupfer	- 0,23	0,00
	Weichlot	- 3,13	+ 0,01
	Messing	- 0,24	0,00
	Stahl	0,00	- 0,03
	Grauguss	+ 0,01	- 0,09
	Gussaluminium	+ 0,01	+ 0,06
30	Magnesium AZ91HP	- 6,70	- 1,59

#### Versuch 2:

35

Im Versuch 2 wurden entsprechende Vergleichstests mit dem ASTM-Standardmetallsatz ohne zusätzlichen Magnesiumcoupon durchgeführt. Die Mittelwerte aus jeweils drei Versuchen mit beziehungsweise ohne Ionenaustauscher im Kühlkreislauf sind in folgender

40 Tabelle 2 dargestellt.

45

Tabelle 2:

5		
	ohne	mit
	Ionenaustauscher	Ionenaustauscher
Prüfkörper	Gewichtsänderung	Gewichtsänderung
	[mg/cm <sup>2</sup> ]	[mg/cm <sup>2</sup> ]
10		
Kupfer	- 0,16	- 0,03
Weichlot	- 2,51	- 1,11
Messing	- 0,17	- 0,05
Stahl	+ 0,02	- 0,01
Grauguss	+ 0,04	- 0,02
15		
Gussaluminium	+ 0,03	- 0,00

Man erkennt, dass sich der Korrosionsschutz von nichtionischen Kühlerschuttmittelformulierungen durch die Verwendung eines Ionenaustauschers im Kühlkreislauf weiter verbessern lässt. Eine besonders ausgeprägte Verbesserung des Korrosionsschutzes findet man bei den Bauteilen aus Magnesium und dessen Legierungen, insbesondere in Kombination mit Buntmetallen wie Kupfer oder Messing beziehungsweise Weichlot.

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Kühlen eines Verbrennungsmotor, wobei man in  
5 einem, mit dem Verbrennungsmotor in thermischem Kontakt stehenden Kühlkreislauf eine Kühlflüssigkeit zirkulieren lässt, die nichtionische Korrosionsinhibitoren umfasst, und die Kühlflüssigkeit zumindest intermittierend entionisiert.
- 10 2. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Kühlflüssigkeit eine wässrige Kühlmittelzusammensetzung verwendet, die 10 bis 90 Gew.% eines Kühlmittelkonzentrats auf der Basis von Alkylenglykolen oder deren Derivaten oder  
15 von Glycerin umfasst, wobei das Kühlmittelkonzentrat, gegebenenfalls neben weiteren nichtionischen Komponenten, 0,05 bis 10 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrats, eines oder mehrerer Carbonsäureamide und/oder Sulfonsäureamide enthält.
- 20 3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kühlflüssigkeit mittels zumindest eines Ionentauschers entionisiert.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kühlflüssigkeit mittels eines flüssigen  
25 Entionisierungsmittels entionisiert.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kühlflüssigkeit elektrochemisch entionisiert.  
30
6. Vorrichtung zum Kühlen eines Verbrennungsmotors, mit einem Kühlkreislauf (14), der zumindest in einem Teilabschnitt mit dem Verbrennungsmotor (11) in thermischem Kontakt steht, da-  
35 durch gekennzeichnet, dass in dem Kühlkreislauf wenigstens eine Entionisierungseinrichtung (28) für Kühlflüssigkeit angeordnet ist.
7. Vorrichtung gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass  
40 die Entionisierungseinrichtung (28) wenigstens einen Ionenaustauscher, vorzugsweise einen Mischbettharz-Ionenaustauscher umfasst.

8. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass Entionisierungseinrichtung (28) als Kontaktzelle ausgebildet ist, in der ein flüssiges Entionisierungsmittel auf die Kühlflüssigkeit einwirken kann
- 5
9. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Entionisierungseinrichtung (28) wenigstens eine Elektrodialysezelle umfasst.
- 10 10. Vorrichtung gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrodialysezelle einen Ionenaustauscher umfasst.
11. Flüssigkeitsgekühlte Brennkraftmaschine mit wenigstens einem Verbrennungsmotor (11) und wenigstens einem Kühlkreislauf (14) für den Verbrennungsmotor, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Kühlkreislauf (14) wenigstens eine Entionisierungseinrichtung (28) vorgesehen ist.
- 15

20

25

30

35

40

45

1/1

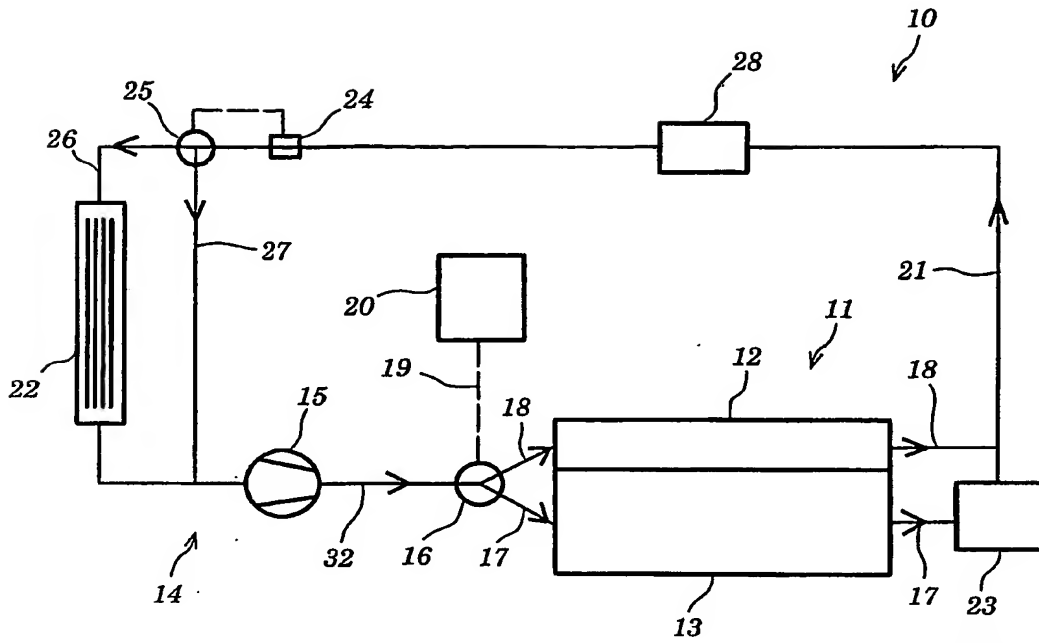


Fig. 1

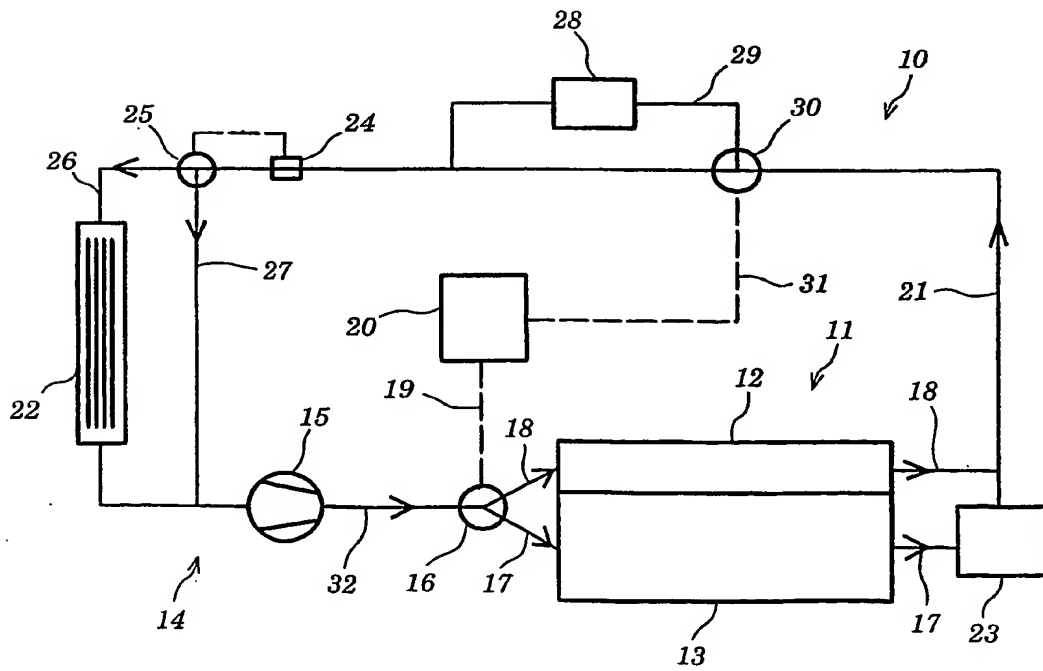


Fig. 2



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 03/05174

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 F01P11/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 F01P

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 168 480 A (ROVER) 29 October 1969 (1969-10-29)	6,7,9-11
Y	page 2, line 13 - line 74; figures ----	1-3,5
Y	WO 02 08354 A (BASF) 31 January 2002 (2002-01-31) cited in the application abstract; figures ----	1-3,5
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 360 (M-1634), 7 July 1994 (1994-07-07) & JP 06 093856 A (NISSAN MOTOR CO LTD), 5 April 1994 (1994-04-05)	6,11
A	abstract ----- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&amp;\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 August 2003

Date of mailing of the international search report

01/09/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kooijman, F

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 03/05174

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 339 (M-1284), 22 July 1992 (1992-07-22) & JP 04 101015 A (NISSAN MOTOR CO LTD), 2 April 1992 (1992-04-02) abstract; figure ---	1,6,11
A	US 2002/017491 A1 (HADDOCK) 14 February 2002 (2002-02-14) abstract paragraph '0077! - paragraph '0081!; figures ---	1,3,5-7, 9-11
A,P	DE 101 04 771 A (BASF) 8 August 2002 (2002-08-08) cited in the application abstract; figures -----	1,3,5-7, 9-11

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 03/05174

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1168480	A	29-10-1969	NONE	
WO 0208354	A	31-01-2002	DE 10036031 A1 AU 8584001 A BR 0112703 A CA 2416881 A1 CZ 20030105 A3 WO 0208354 A1 EP 1303574 A1 HU 0300960 A2 NO 20030352 A	07-02-2002 05-02-2002 01-07-2003 22-01-2003 16-04-2003 31-01-2002 23-04-2003 28-07-2003 23-01-2003
JP 06093856	A	05-04-1994	NONE	
JP 04101015	A	02-04-1992	NONE	
US 2002017491	A1	14-02-2002	US 6187197 B1 AU 1328900 A WO 0024683 A1	13-02-2001 15-05-2000 04-05-2000
DE 10104771	A	08-08-2002	DE 10104771 A1 WO 02063707 A2	08-08-2002 15-08-2002

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 03/05174

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 F01P11/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 F01P

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

PAJ, EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 1 168 480 A (ROVER) 29. Oktober 1969 (1969-10-29)	6,7,9-11
Y	Seite 2, Zeile 13 - Zeile 74; Abbildungen ---	1-3,5
Y	WO 02 08354 A (BASF) 31. Januar 2002 (2002-01-31) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Abbildungen ---	1-3,5
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 360 (M-1634), 7. Juli 1994 (1994-07-07) & JP 06 093856 A (NISSAN MOTOR CO LTD), 5. April 1994 (1994-04-05)	6,11
A	Zusammenfassung --- -/--	1

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&amp;\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

25. August 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

01/09/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kooijman, F

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 03/05174

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 339 (M-1284), 22. Juli 1992 (1992-07-22) & JP 04 101015 A (NISSAN MOTOR CO LTD), 2. April 1992 (1992-04-02) Zusammenfassung; Abbildung -----	1,6,11
A	US 2002/017491 A1 (HADDOCK) 14. Februar 2002 (2002-02-14) Zusammenfassung Absatz '0077! - Absatz '0081!; Abbildungen -----	1,3,5-7, 9-11
A,P	DE 101 04 771 A (BASF) 8. August 2002 (2002-08-08) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Abbildungen -----	1,3,5-7, 9-11

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 03/05174

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
GB 1168480	A	29-10-1969	KEINE		
WO 0208354	A	31-01-2002	DE	10036031 A1	07-02-2002
			AU	8584001 A	05-02-2002
			BR	0112703 A	01-07-2003
			CA	2416881 A1	22-01-2003
			CZ	20030105 A3	16-04-2003
			WO	0208354 A1	31-01-2002
			EP	1303574 A1	23-04-2003
			HU	0300960 A2	28-07-2003
			NO	20030352 A	23-01-2003
JP 06093856	A	05-04-1994	KEINE		
JP 04101015	A	02-04-1992	KEINE		
US 2002017491	A1	14-02-2002	US	6187197 B1	13-02-2001
			AU	1328900 A	15-05-2000
			WO	0024683 A1	04-05-2000
DE 10104771	A	08-08-2002	DE	10104771 A1	08-08-2002
			WO	02063707 A2	15-08-2002

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**